

原位聚合植酸提升 Mn-CoP 纳米线阵列的电催化稳定性

邹习飞¹, 韦冬萍¹, 赵薇¹, 谢周鉴¹, 罗志荣^{2*}, 米艳^{1*}

(1. 广西民族大学 林产化学与工程国家民委重点实验室, 广西 南宁 530006; 2. 百色学院 化学与环境工程学院, 广西 百色 533000)

摘要: 具有良好稳定性的电催化剂对于大规模电解水制氢具有重要的现实意义。该文通过植酸和吡咯在 Mn 掺杂 CoP (Mn-CoP) 纳米阵列表面原位聚合, 进一步热处理获得了薄碳层均匀包裹的 C@Mn-CoP 电催化剂。实验表明, 该催化剂在碱性和含尿素的碱性电解液中均表现出良好的电化学稳定性。在 1 mol/L KOH + 0.5 mol/L 尿素电解液中, 于 10 mA/cm² 的电流密度下可稳定工作 200 h 以上; 在 1 mol/L KOH 中经过 2 000 圈的 CV 循环后, 其析氢性能在 100 mA/cm² 处的电位增量仅为 4 mV; 在多电流阶跃测试中, 每个电流密度下的电位保持恒定, 证明表面聚合植酸在提高电催化剂稳定性方面极具应用潜力。

关键词: Mn 掺杂; 原位植酸界面聚合; 电催化析氢; 纳米线阵列; 电化学稳定性

中图分类号: O657.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2024)12-1911-08

In Situ Polymerization of Phytic Acid to Enhance the Electrocatalytic Stability of Mn-CoP Nanowire Arrays

ZOU Xi-fei¹, WEI Dong-ping¹, ZHAO Wei¹, XIE Zhou-jian¹, LUO Zhi-rong^{2*}, MI Yan^{1*}

(1. State Ethnic Affairs Commission Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi Minzu University, Nanning 530006, China; 2. College of Chemistry and Environmental Engineering, Baise University, Baise 533000, China)

Abstract: Electrocatalysts with excellent stability are of great relevance for large-scale water electrolysis for hydrogen production. In this work, C@Mn-CoP electrocatalyst was obtained by in situ polymerizing phytic acid and pyrrole on the surface of synthesized Mn-doped CoP (Mn-CoP) nanoarrays, which was further carbonized to form a uniform thin carbon protective layer. Experiment results have shown that the C@Mn-CoP electrode demonstrated a preeminent electrochemical stability in both alkaline and containing urea alkaline electrolytes. It can stable work for more than 200 h at a current density of 10 mA/cm² in 1 mol/L KOH + 0.5 mol/L urea for water splitting. After 2 000 cycles of CV scan in 1 mol/L KOH at a current density of 100 mA/cm², the increment HER over potential is only as small as 4 mV. And the potential remains almost constant at each current density in multi-current step test curves. All of them demonstrate that the in situ polymerization of phytic acid has great application potential in improving the stability of electrocatalysts.

Key words: Mn doping; in situ phytic acid polymerization; electrocatalytic hydrogen evolution; nanowire arrays; electrochemical stability

二氧化碳等温室气体的过度排放给全球气候和环境变化带来剧烈影响, 尽早实现碳中和成为当前世界各国的紧迫任务之一^[1-2]。利用绿色清洁能源代替化石燃料可有效减少碳排放, 特别是氢气在燃烧后只产生水, 且燃烧热高, 被认为是化石燃料最理想的替代品。而利用可再生能源进行电解水制氢的绿氢技术, 可从源头上实现二氧化碳零排放^[3-6]。目前, Pt 基催化剂被认为是析氢反应 (HER) 最有效的催化剂。然而由于其过高的成本, 导致工业化制氢受阻。因此, 开发成本低廉的 HER 催化剂成为绿氢开发的重点。

收稿日期: 2024-03-07; **修回日期:** 2024-05-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52002089); 广西自然科学基金项目 (2023GXNSFDA026022); 广西民族大学相思湖青年学者项目 (2021RSCXSHQ04, 2022MDKJ004)

* **通讯作者:** 罗志荣, 博士, 教授, 研究方向: 无机化学, E-mail: lzrphd@163.com
米艳, 博士, 教授, 研究方向: 光电催化, E-mail: miyan@gxmzu.edu.cn

具有独特3d电子结构且在地壳中含量丰富的钴,因与多价非金属磷结合后可具有类金属的优越导电性,而被应用于电解水制氢研究中。但由于磷化钴的Co电子云密度较强,不利于氢的脱附;且其磷化物催化剂^[7-8]在反应过程中结构易坍塌而失活,严重阻碍了其工业应用^[9-10];同时,水分解制氢的理论电势为1.23 V,然而由于电极上过电位的影响,其实际分解电压多为1.8 V左右,使得制氢能耗较高。因此,如何在解决磷化钴HER催化活性的同时,提高其催化剂稳定性和降低反应能耗对于绿氢工业发展至关重要。

理论计算表明,通过掺杂Mn等金属可以优化Co的电子结构,有利于氢的吸附和解吸^[11-12]。而表面包覆薄碳层,可以有效提高催化剂的反应稳定性^[13-14]。此外,相比于直接水氧化反应(OER)的高电势,含氮废液氧化反应(UOR)的理论电势仅为0.37 V,远低于OER过程。如果采用UOR代替OER,不仅能降低制氢反应的电势,还能利用间歇清洁能源驱动绿氢制备,同步实现含氮废水的净化^[15-16]。因此,本文设计以Mn掺杂CoP纳米线阵列来优化催化剂的HER活性;进一步在纳米线阵列表面原位进行植酸和吡咯聚合,以获得均匀薄碳层提高催化剂的稳定性。实验结果表明,在1 mol/L KOH+0.5 mol/L 尿素中,该催化剂可由一节AA电池或太阳能电池驱动析氢,且在10 mA/cm²的电流密度下全解水能稳定工作200 h以上。表明Mn掺杂及界面聚合植酸所制备的C@Mn-CoP催化剂可以有效提高电催化剂的活性和稳定性。

1 实验部分

1.1 材料

碳纸(CF, TGP-H-060, 日本东丽株式会社)、铂碳(Pt/C, 质量分数20% Pt, 上海河森电气有限公司);氧化钌(RuO₂, 99.95%)、植酸(C₆H₁₈O₂₄P₆, 70%水溶液)、全氟化树脂(Nafion, 质量分数5%)、六水合硝酸钴(Co(NO₃)₂·6H₂O)、四水合氯化锰(MnCl₂·4H₂O)、无水乙醇(CH₃CH₂OH)、氢氧化钾(KOH)、吡咯(C₄H₄NH)、无水次磷酸钠(NaH₂PO₂)、氟化铵(NH₄F)、尿素(CO(NH₂)₂)、丙酮(CH₃COCH₃)、盐酸(HCl)、异丙醇(CH₃CHOHCH₃)和过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈),以上试剂均为分析纯,购于上海阿达玛斯试剂有限公司,未进行进一步纯化处理。

1.2 测试仪器

场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss SUPRA 55 Sapphire, 德国卡尔蔡司公司),配备工作电压为30 kV的能量色散X射线光谱仪(EDS);透射电子显微镜(TEM, FEI Talos F200S, 美国FEI公司),工作电压200 kV;X射线粉末衍射仪(XRD, Bruker D8 ADVANCE, 德国布鲁克AXS公司);X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher Nexsa, 美国赛默飞世尔科技公司);电化学工作站(CHI 760E, 上海辰华仪器有限公司);Biologic VSP, 法国Biologic公司)。

1.3 材料合成

1.3.1 Mn-CoP和CoP的合成 将0.8 mmol MnCl₂·4H₂O、5 mmol CO(NH₂)₂、2 mmol NH₄F和4 mmol Co(NO₃)₂·6H₂O加入烧杯中,加入20 mL去离子水搅拌15 min,将混合液和预处理后的碳纸(2.0 cm×2.4 cm)转移到25 mL聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,在120 °C下保温12 h,冷却至室温后取出碳纸用乙醇和去离子水冲洗,在60 °C下干燥得到前驱体。称取1.2 g NaH₂PO₂于瓷舟中并置于管式炉的上游,将前驱体放在另一瓷舟内并置于管式炉的下游,在Ar气氛中350 °C保温3 h(升温速率2 °C/min, Ar气速150 mL/min),自然冷却至室温,得到Mn-CoP催化剂。类似方法,分别改变Mn的加入量为0、0.4、0.8、1.2 mmol,制备的催化材料分别命名为CoP、Mn 0.4-CoP、Mn 0.8-CoP和Mn 1.2-CoP。

1.3.2 C@Mn-CoP的制备 将制备的Mn-CoP材料置于小培养皿中,加入98 μL植酸、105 μL吡咯和1 mL异丙醇,再加入1 mL含有98 mg过硫酸铵的水溶液,反应10 min后用异丙醇和去离子水分别超声清洗5 min,在60 °C下干燥。将干燥后的样品置于管式炉中,Ar气氛下350 °C处理1 h(Ar气速150 mL/min),自然冷却至室温,得到C@Mn-CoP催化剂。

1.4 电化学测试

采用标准三电极体系在室温下对合成的材料进行电化学性能测试,碳棒、饱和甘汞电极(SCE)分别作为对电极和参比电极,合成的样品直接用作工作电极;电解液分别为1 mol/L KOH和1 mol/L

KOH+0.5 mol/L Urea; 所有的测量电势均与可逆氢电极(RHE)进行校准, 校准公式为: $E_{(RHE)}=E_{(SCE)}+0.059$ pH, 并使用辰华CHI 760E 电化学工作站对材料进行线性扫描伏安(LSV)和循环伏安(CV)测试; LSV 测试在 2 mV/s 扫速下进行, 并根据测得的 LSV 曲线计算塔菲尔斜率; 使用 CV 以 100 mV/s 扫描速率测试样品的稳定性; 用不同扫速下的 CV 测试拟合样品的电化学活性面积(ECSA), 在 1 mol/L KOH 和 1 mol/L KOH+0.5 mol/L Urea 电解液中扫描速率均为 10~60 mV/s, 扫描范围均为 0.668~0.568 V(vs. RHE); 使用 Biologic VSP 电化学工作站, 在 100 kHz~10 MHz 频率之间对样品进行电化学阻抗谱(EIS)测试。商业化的 Pt/C 和 RuO₂ 材料分别用 Nafion 分散在碳纸上, 用于电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 形貌和结构表征

图 1A 为 C@Mn-CoP 的合成过程示意图。首先在碳纤维上生长前驱体纳米线, 经热处理获得磷化纳米线, 进一步利用植酸吡咯在纳米线表面原位聚合, 最后碳化得到目标材料。SEM 照片显示, 与 CoP 相比(图 1B), Mn 掺杂对材料的形貌无明显影响, 表面光滑的纳米线均匀生长在碳纤维表面(图 1C)。TEM 照片进一步说明纳米线表面光滑, 且直径约为 200 nm, 长约 1~2 μm(图 1D)。其 HRTEM 照片呈现明显的晶格条纹, 晶格间距为 0.250 nm(图 1E), 相比 CoP 晶体(111)面的 0.247 nm 略有增大, 推测是因为 Mn 掺杂使 CoP 晶格发生膨胀所致。进一步经原位植酸聚合处理后(图 1F), 材料的形貌并未发生明显变化, 但纳米线表面的粗糙度增加, 其 HRTEM 照片(图 1G)显示纳米线表面均匀包裹了 3~5 nm 厚的碳层。EDS 结果显示 Co、Mn、P 3 种元素在纳米线上均匀分布(图 1H), EDS 元素分析显示 3 种元素的百分含量分别为 15.50%、1.32% 和 19.92%(图 1I), Mn 含量相比 Co 和 P 低, 推测为 Mn 的少量掺杂。此外, 材料的亲水性因影响电解液与活性位点的接触, 也影响其催化性能。通过接触角测试(图 1J)发现, 碳纸接触角为 105°, CoP、Mn-CoP 和 C@Mn-CoP 的接触角几乎接近于零度, 表明当碳纤维表面生长纳米阵列催化剂后, 其亲水性得到极大的提升, 有利于电解液的渗透。

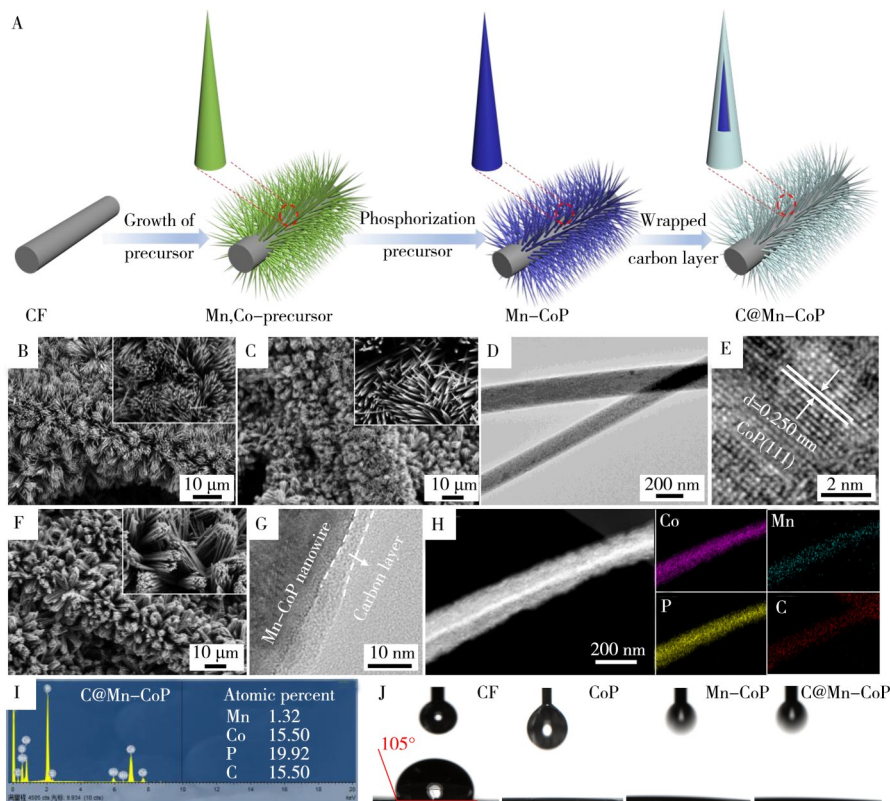


图 1 C@Mn-CoP 的合成过程示意图(A); CoP 的 SEM 图(B); Mn-CoP 的 SEM 图(C)、TEM 图(D)、晶格条纹图(E); C@Mn-CoP 的 SEM 图(F)、HRTEM 照片(G)、EDS 元素映射图(H)、EDS 元素百分含量(I)及样品的亲水角测试(J)
Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis procedure of C@Mn-CoP(A); SEM image of CoP(B); SEM image(C), TEM image(D) and HRTEM image(E) of Mn-CoP; SEM image(F), HRTEM image(G), EDS mapping images(H) and elemental content(I) of C@Mn-CoP, hydrophilic angle test of carbon paper of CF, CoP, Mn-CoP, C@Mn-CoP(J)

从XRD图谱(图2A)可以明显看出,随着Mn的掺入,衍射峰向低角度轻微偏移,表明Mn掺入到晶格中;而植酸原位包覆处理后样品的C峰增强;尽管如此,样品的衍射峰与CoP(JCPDS No. 29-0497)吻合,表明前驱体成功转化为CoP。材料表面的XPS全谱如图2B所示,所有样品均有Co、P和C峰,而CoP样品无Mn信号峰。Mn 2p精细图谱进一步明确,CoP样品中没有Mn信号峰(图2C);Mn-CoP样品中的Mn以二价和三价的形式存在,其中646.6 eV为卫星峰,641.5 eV和653.8 eV两个峰对应 Mn^{2+} ,而643.2 eV和655.4 eV峰属于 Mn^{3+} 。结合HRTEM、EDS和XRD的分析结果,进一步说明Mn掺杂进CoP中,替代了Co的位置。而Co 2p精细图谱(图2D)可分为Co 2p_{3/2}和Co 2p_{1/2}两部分,其中结合能为785.8 eV和803.5 eV的两个峰为卫星峰,778.9 eV和794.0 eV两个峰属于Co—P键,781.7 eV和798.1 eV属于 Co^{3+} ,783.5 eV和801.1 eV两个峰属于 Co^{2+} 。对比CoP和Mn-CoP两个样品的Co 2p精细图谱可以发现,Mn-CoP的Co 2p_{1/2}中Co—P峰的结合能增加了0.3 eV,表明Mn的掺杂降低了Co原子的电子密度,调节了Co的电子结构。在P 2p谱中(图2E),134.2 eV的峰属于P—O键,129.5 eV和130.3 eV两个峰分别属于P 2p_{3/2}和P 2p_{1/2},对应磷与金属的键。对比CoP和Mn-CoP的P 2p_{3/2}和P 2p_{1/2},两个峰的结合能分别降低了0.2 eV和0.3 eV,表明了Mn的强吸电子能力^[11]。在781.7 eV和134.2 eV处的峰分别属于Co和P的氧化态,这可能是样品在空气中被氧化所致^[17-18]。样品的C 1s精细光谱如图2F所示,184.8、286.4、288.6 eV分别属于C—C、C—O和C=O。碳包覆之后,C@Mn-CoP的Co 2p中的Co—P键峰和P 2p中P 2p_{1/2}、P 2p_{3/2}两个峰的强度减弱,这是由于包覆碳层后,XPS检测信号受到干扰的原因,进一步证明材料表面成功包覆碳层。与CoP和Mn-CoP相比,C@Mn-CoP的P 2p精细图谱在135.8 eV处有1个新的峰,属于磷酸盐^[19],推测是因为植酸聚合物在高温过程中生成了磷酸盐。由此可见,金属Mn的掺杂影响了磷化钴的电子转移,可能提升材料的HER活性。

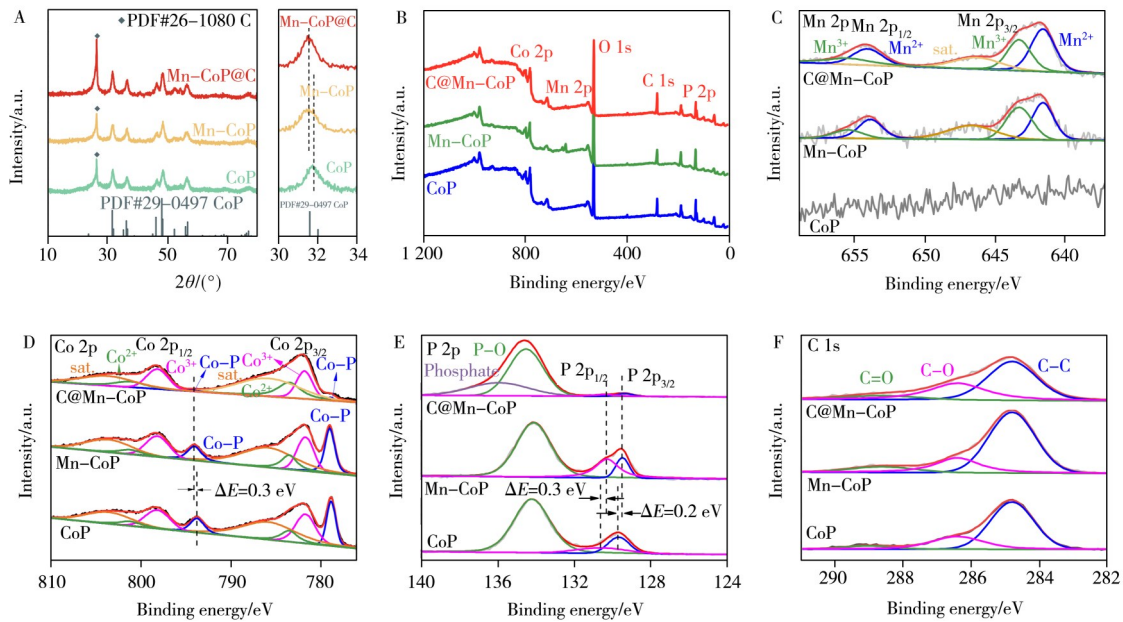


图2 CoP、Mn-CoP、C@Mn-CoP催化剂的XRD图谱(A)、XPS全谱(B)、Mn 2p谱(C)、Co 2p谱(D)、P 2p谱(E)与C 1s谱(F)

Fig. 2 XRD patterns(A), XPS survey(B) and Mn 2p(C), Co 2p(D), P 2p(E), C 1s(F) spectra of CoP, Mn-CoP and C@Mn-CoP

2.2 电化学表征

为验证电化学活性和稳定性,分别在1 mol/L KOH和1 mol/L KOH+0.5 mol/L Urea溶液中,使用三电极体系对所制备样品的电化学性能进行测试。首先,考察了Mn掺杂量对催化活性的影响。在1 mol/L KOH中,催化材料的HER性能随着Mn的增加先增强后减弱,当Mn的用量为0.8 mmol时,材料的HER性能达到最佳(图3A);OER性能的变化类似(图3B)。在电流密度为10、100 mA/cm²时,CoP的HER过电位分别为78、227 mV;而掺杂Mn后,HER过电位分别减小到50、176 mV,大电流密度下其

HER 性能接近 Pt/C(图 3C)。这得益于 Mn 的掺杂降低了 Co 原子的电子云密度, 使得氢更易脱附, 从而提高了 CoP 的 HER 性能。包裹碳层后, C@Mn-CoP 的 HER 过电位分别为 74、200 mV, 略低于 Mn-CoP 的 HER 性能。塔菲尔斜率如图 3D 所示, CoP 的塔菲尔斜率为 120.1 mV/dec, Mn 掺杂后斜率减少到 94.4 mV/dec, 表明 Mn 掺杂增强了催化材料的电荷转移能力, 而 C@Mn-CoP 塔菲尔斜率为 97.6 mV/dec, 其电荷转移能力略低于 Mn-CoP。但 Mn-CoP 和 C@Mn-CoP 的塔菲尔斜率均处于 40~120 mV/dec 之间, 属于 Volmer-Heyrovsky 机制。催化材料的 OER 活性如图 3E 所示, Mn 掺杂后, 在电流密度为 20、100 mA/cm² 时, OER 过电位分别从 327 mV 和 466 mV 降至 262 mV 和 417 mV, 类似于 HER, 在薄碳层包裹后, OER 性能也略有下降, 过电位分别上升了 32 mV 和 4 mV。由此得到 CoP、Mn-CoP 及 C@Mn-CoP 的塔菲尔斜率分别为 172.0、163.1、165.4 mV/dec, Mn 掺杂后材料的塔菲尔斜率与商用 RuO₂(157.7 mV/dec) 接近(图 3F)。而样品的 EIS 谱图(图 3G)显示, Mn-CoP 的奈奎斯特图半圆半径远小于 CoP, C@Mn-CoP 的奈奎斯特图半圆略大于 Mn-CoP, 表明 Mn 的掺杂提升了材料的电荷转移速率, 而包裹碳层会轻微降低催化材料的电荷转移速率。通过材料的 CV 拟合出双层电容(Cdl)如图 3H 所示, CoP、Mn-CoP 和 C@Mn-CoP 的 Cdl 值分别为 8.3、27.5、8.9 mF/cm², 表明 Mn 的掺杂增加了催化材料的电催化活性面积, 可为催化反应提供更多的活性位点。

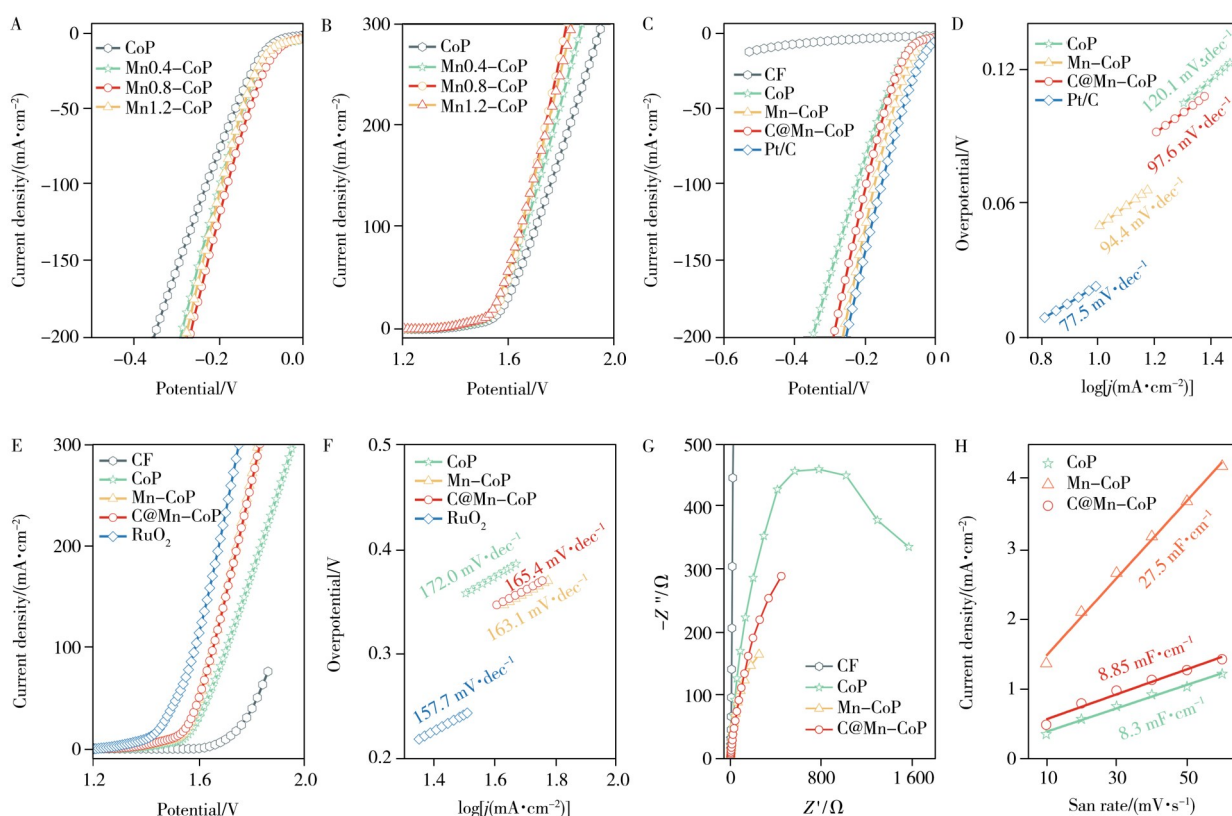


图 3 在 1 mol/L KOH 中, 不同 Mn 掺杂量 CoP 催化剂的 HER(A) 和 OER(B) 曲线; CoP、Mn-CoP 和 C@Mn-CoP 催化剂的 HER 曲线(C)、HER Tafel 斜率图(D)、OER 曲线(E)、OER Tafel 斜率图(F)、交流阻抗图(G)、电催化活性面积拟合图(H)
Fig. 3 HER(A) and OER(B) polarization curves of different amount of Mn doping in 1 mol/L KOH; HER polarization curves (C), HER Tafel plots(D), OER polarization curves(E), OER Tafel plots(F), EIS(G) and ECSA(H) of CoP, Mn-CoP and C@Mn-CoP samples

鉴于 OER 过高的过电位不利于低电压清洁能源的利用, 进一步在 1 mol/L KOH+0.5 mol/L Urea 的电解液中对材料的电化学性能进行了评估, 结果如图 4 所示。LSV 曲线表明碳纸在添加尿素的电解液中几乎没有 HER 和 UOR 活性; 而在 10 mA/cm² 和 100 mA/cm² 电流密度下, Mn-CoP 表现出优异的 HER 活性, 其 HER 过电位分别为 48 mV 和 172 mV, 仅次于 Pt/C(分别为 28 mV 和 116 mV)。同时, C@Mn-CoP 的 HER 过电位分别为 57 mV 和 189 mV, 与 Mn-CoP 的 HER 性能接近(图 4A)。在此条件下, CoP、Mn-CoP 和 C@Mn-CoP 的塔菲尔斜率分别为 120.2、100.8、104.2 mV/dec(图 4B)。C@Mn-CoP 和 Mn-CoP 的塔菲尔

斜率处于 40~120 mV/dec 之间, 表明两者在 1 mol/L KOH+0.5 mol/L Urea 中的 HER 反应属于 Volmer-Heyrovsky 机制。UOR 的 LSV 曲线显示(图 4C), 在电流密度为 30 mA/cm² 时, CoP、Mn-CoP 和 C@Mn-CoP 的 UOR 过电位分别为 1.460、1.360、1.445 V; 电流密度增至 100 mA/cm² 时, 过电位分别为 1.635、1.555、1.609 V。在此电解液中, 材料的电荷转移速率变化规律、UOR 催化活性、UOR 塔菲尔斜率和双层电容(Cdl)与在 1 mol/L KOH 中的相似(图 4D~F), 更小的能斯特半径表明了电荷转移速率的进一步增加。

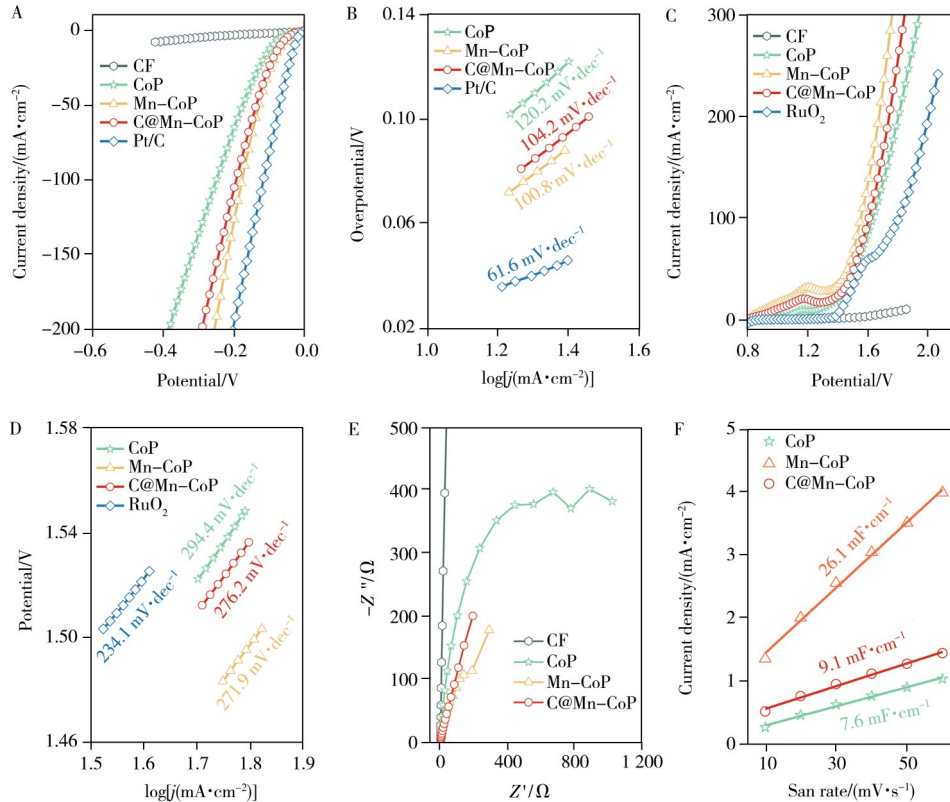


图 4 CoP、Mn-CoP 和 C@Mn-CoP 催化剂在 1 mol/L KOH+0.5 mol/L Urea 电解液中 HER 的 LSV 曲线(A)、Tafel 斜率图(B), UOR 的 LSV 曲线(C), Tafel 斜率图(D)、EIS(e)和 ECSA(F)

Fig. 4 HER polarization curves(A), HER Tafel plots(B), UOR polarization curves(C), UOR Tafel plots(D), EIS(E) and ECSA(F) of CoP, Mn-CoP and C@Mn-CoP samples in 1 mol/L KOH+0.5 mol/L Urea electrolyte

为考察碳层包覆对催化剂稳定性的影响, 对设计合成的材料进行了电化学稳定性测试, 如图 5 所示, 以电流密度 10 mA/cm² 为起始点, 100 mA/cm² 为增量, 增至 1 000 mA/cm² 后直接返回到 10 mA/cm², 每段测试时间均为 500 s。C@Mn-CoP 的 HER(图 5A)和 UOR(图 5B)多电流阶跃测试曲线中, 每个电流密度下的电势基本保持恒定, 在施加 1 000 mA/cm² 大电流后还能很好地恢复到 10 mA/cm²。而无碳层包覆的 Mn-CoP, 相同条件下的 HER(图 5C)和 UOR(图 5D)均出现了明显的电势不稳定情况, 电流密度越大, 电势越不稳定; 且 UOR 反应的实际电流密度无法达到 1 000 mA/cm²。材料的 *I*-*t* 测试曲线(图 5E)进一步表明, C@Mn-CoP 在 10 mA/cm² 的电流密度下连续工作 24 h 后, 其 HER 电流密度保持率为 85.5%, UOR 电流密度保持率为 98.7%。而无碳层保护的 Mn-CoP, 开始反应后电流密度一直减小, 一段时间后才保持基本恒定, HER 电流密度保持率为 79.1%, 而 UOR 电流密度衰减至近 0 mA/cm²; 在 100 mA/cm² 的电流密度下, C@Mn-CoP 经过 24 h HER 和 UOR 反应的电流密度保持率分别为 86.4% 和 96.2%, 优于无碳层保护的 Mn-CoP(HER 和 UOR 反应分别为 74.1% 和 72.8%)。2 000 圈 CV 后样品 HER 的 LSV 如图 5F 所示, C@Mn-CoP 在 100 mA/cm² 处电位仅增加 4 mV, 而 Mn-CoP 循环测试后性能出现明显的衰减。且反应后, C@Mn-CoP 电极的 SEM 照片(图 5G)显示其形貌与稳定性测试前无明显变化, 而 Mn-CoP 电极的纳米线发生了明显坍塌(图 5H), 其高倍 SEM 照片显示纳米线尖端聚集在一起(图 5H 插图)。在电极工作时, 包覆在纳米电极上的碳层很好地维持了电极的纳米结构, 电极的纳米结构没有发生崩塌, 电极能够持续地工作。然而没有碳层保护的纳米电极, 其纳米结构发生了坍塌, 纳米线团聚, 导致电极的催化性能降低。测试后的 C@Mn-CoP 和 Mn-CoP 电极表面观察到片状结构生成(图 5G、H 插

图), 进一步的 XRD 测试表明(图 5I), 测试后催化剂的 XRD 光谱中衍射峰与 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 对应(JCPDS No. 30-0443)。据文献报道, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 是 CoP 电催化剂 HER 的真正活性物质^[20]。以上结果表明, 包裹碳保护层可以显著提升催化剂的稳定性。虽然碳层保护后 C@Mn-CoP 的 HER 性能略低于 Mn-CoP, 但其电化学稳定性远远优于无碳层保护的 Mn-CoP。对 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下测试 24 h 尿素氧化(UOR) $I-t$ 后的 C@Mn-CoP 进行了 TEM 表征, 结果如图 5G 右下角插图所示, UOR 测试后纳米上的碳层依然存在, 未发生脱落。

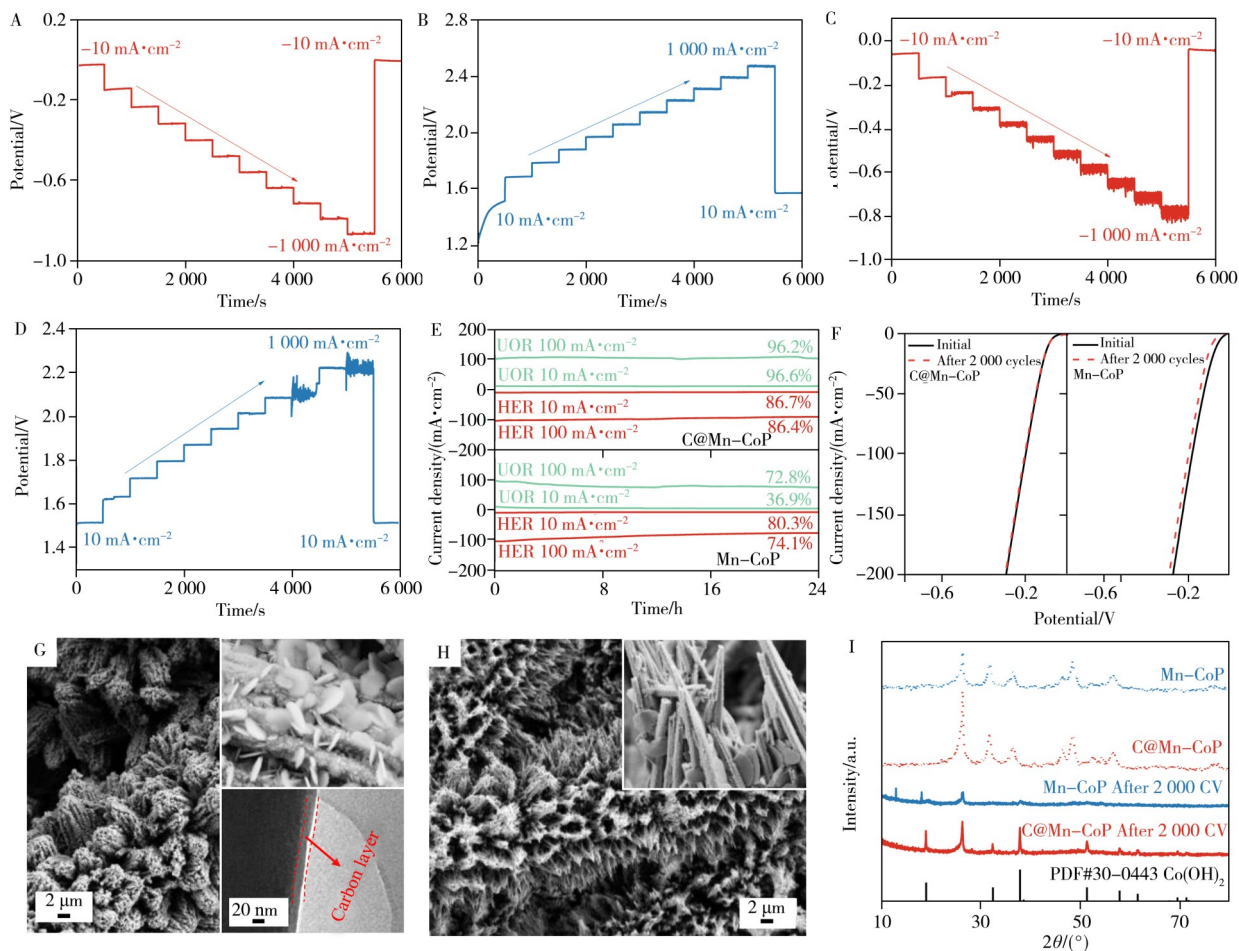


图 5 C@Mn-CoP 催化剂的 HER(A) 和 UOR(B) 多电流阶跃测试曲线, Mn-CoP 催化剂的 HER(C) 和 UOR(D) 多电流阶跃测试曲线, C@Mn-CoP 和 Mn-CoP 催化剂的 $I-t$ 曲线(E), C@Mn-CoP 和 Mn-CoP 催化剂 2 000 圈 CV 扫描前后的 HER 性能曲线(F), C@Mn-CoP 电极 2 000 圈 CV 扫描后的 SEM 图(G), Mn-CoP 电极 2 000 圈析氢 CV 扫描后的 SEM 图(H), C@Mn-CoP 和 Mn-CoP 电极 2 000 圈 CV 扫描前后的 XRD 谱图(I)

Fig. 5 HER(A) and UOR(B) multi-current step testing for C@Mn-CoP, HER(C) and UOR(D) multi-current step testing for Mn-CoP, $I-t$ test of Mn-CoP and C@Mn-CoP(E), HER polarization curves before and after 2 000 CV cycles for Mn-CoP and C@Mn-CoP(F), SEM images of C@Mn-CoP after 2 000 CV cycles(G), SEM images of Mn-CoP after 2 000 CV cycles(H), XRD pattern of C@Mn-CoP and Mn-CoP before and after 2 000 CV cycles(I)

TEM image of C@Mn CoP electrode after 24-hour UOR $I-t$ test at a current density of $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ in the bottom right corner of Fig. 5G

综上所述, 通过 UOR 替代 OER 不仅可以有效降低制氢电位, 而且可使反应长时间稳定进行。用 C@Mn-CoP 在 $1 \text{ mol}/\text{L}$ KOH+ $0.5 \text{ mol}/\text{L}$ Urea 中构建双电极系统, 进行电解水制氢, 并与商业化 Pt/C 和 RuO_2 组成的电极系统进行对比。如图 6A 所示, 在电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, C@Mn-CoP||C@Mn-CoP 电极系统的电位分别为 1.34 V 和 1.74 V (在 $1 \text{ mol}/\text{L}$ KOH 中为 1.44 V 和 1.77 V), 均优于 Pt/C|| RuO_2 双电极系统 (在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的电位为 1.4 V 和 1.8 V); 并且, C@Mn-CoP||C@Mn-CoP 电极系统在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下可稳定工作 200 h 以上(图 6B)。低工作电压和良好的电极稳定性使得电催化制氢可以通过 AA 电池或太阳能电池来驱动。采用一节 AA 电池(图 6C)和一块商用太阳能电池板(图 6D)模拟绿氢的制备, 在电极的两端均明显有大量气泡生成。

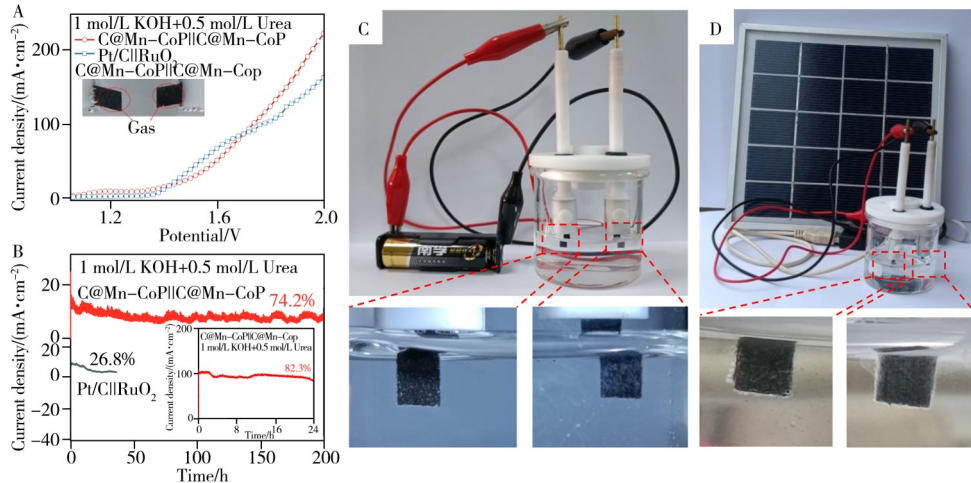


图6 在 1 mol/L KOH + 0.5 mol/L Urea 中 C@Mn-CoPi/C@Mn-CoP 和 Pt/C||RuO₂ 的全解水的性能曲线(A)、*I-t* 曲线(B); 一节干电池驱动(C)与太阳能驱动(D)的析氢实验

Fig. 6 In 1 mol/L KOH+0.5 mol/L Urea, the polarization curves(A) and *I-t* tests(B) for C@Mn-CoPi/C@Mn-CoP and Pt/C||RuO₂; the photographs of the C@Mn-CoPi/C@Mn-CoP operate by an AA battery(C) and a solar battery(D)

3 结论

本文将 Mn 成功掺杂进入 CoP 中, 通过原位植酸与吡咯聚合实现了在立体三维结构 Mn-CoP 纳米线表面均匀包裹薄碳保护层, 获得催化活性良好且稳定性优异的 C@Mn-CoP 电催化剂。在电流密度 100 mA/cm² 时经 2 000 圈 CV 测试后, 其 HER 过电位仅衰减 4 mV; 从 100 mA/cm² 到 1 000 mA/cm² 的电流密度多电流阶跃测试中, 其电位基本保持恒定。用其组成的 C@Mn-CoPi/C@Mn-CoP 双电极系统, 不仅性能优于商业化的 Pt/C 和 RuO₂ 组成的双电极系统, 且在 1 mol/L KOH+0.5 mol/L Urea 中, 在 10 mA/cm² 电流密度下能稳定工作 200 h 以上。表明原位植酸聚合的薄碳层对催化剂起到很好的保护作用, 从而有效提升了催化材料的结构稳定性和电化学稳定性。本研究可为高稳定电催化剂的设计提供参考。

参考文献:

- [1] Li T, Huang H W, Wang S B, Mi Y, Zhang Y H. *Nano Res.*, **2023**, 16: 8542-8569.
- [2] Chao Y C, Wang G. *Sustainability*, **2023**, 15(6): 5388-5408.
- [3] Li Y J, Zhang B, Wang W Y, Shi X J, Zhang J, Wang R, He B B, Wang Q, Jiang J J, Gong Y S, Wang H W. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 405: 126981.
- [4] Liu T, Li P, Yao N, Cheng G Z, Chen S L, Luo W, Yin Y D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(14): 4679-4684.
- [5] Singu B S, Chitumalla R K, Mandal D, Kim Y, Kim G H, Chung H T, Jang J, Kim H. *Appl. Catal. B*, **2023**, 328: 122421.
- [6] Zhang S C, Wang W B, Hu F L, Mi Y, Wang S Z, Liu Y W, Ai X M, Fang J K, Li H Q, Zhai T Y. *Nano-Micro Lett.*, **2020**, 12: 140.
- [7] Feng H P, Tang L, Zeng G M, Yu J F, Deng Y C, Zhou Y Y, Wang J J, Feng C Y, Luo T, Shao B B. *Nano Energy*, **2020**, 67: 104174.
- [8] Ge Y C, Chen J Y, Chu H, Dong P, Craig S R, Ajayan P M, Ye M X, Shen J F. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6(11): 15162-15169.
- [9] Zhou Y N, Hu W H, Zhen Y N, Dong B, Dong Y W, Fan R Y, Liu B, Liu D P, Chai Y M. *Appl. Catal. B*, **2022**, 309: 121230.
- [10] Huang X K, Xu X P, Li C, Wu D F, Cheng D J, Cao D P. *Adv. Energy Mater.*, **2019**, 9(22): 1803970.
- [11] Meng C, Wang Z M, Zhang L J, Ji X H, Chen X Y, Yu R B. *Inorg. Chem.*, **2022**, 61(25): 9832-9839.
- [12] Liu T T, Ma X, Liu D N, Hao S, Du G, Ma Y J, Asiri A M, Sun X P, Chen L. *ACS Catal.*, **2017**, 7(1): 98-102.
- [13] Yoo J M, Shin H, Chung D Y, Sung Y E. *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55(9): 1278-1289.
- [14] Shi G D, Fan Z X, Du L L, Fu X L, Dong C M, Xie W, Zhao D B, Wang M, Yuan M J. *Mater. Chem. Front.*, **2019**, 3: 821-828.
- [15] Yin Y J, Tan Y, Wei Q Y, Zhang S C, Wu S Q, Huang Q, Hu F L, Mi Y. *Nano Res.*, **2021**, 14: 961-968.
- [16] Tan Y, Yin Y J, Yin X H, Lan C H, Wang Y, Hu F L, Huang Q, Mi Y. *Catalysts*, **2021**, 11(2): 169.
- [17] Zhang S C, Xiong T, Tang X F, Ma Q Y, Hu F L, Mi Y. *Appl. Surface Sci.*, **2019**, 481: 1524-1531.
- [18] Xu S R, Yu X, Liu X, Teng C L, Du Y H, Wu Q. *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, 577: 379-387.
- [19] Iqbal N, Khan I, Ali A, Qurashi A. *J. Adv. Res.*, **2022**, 36: 15-26.
- [20] Zha Q Q, Li M X, Liu Z H, Ni Y H. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, 8(32): 12025-12035.